

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-289496

(43)Date of publication of application : 29.11.1990

(51)Int.Cl.

C30B 29/28  
C30B 1/02

(21)Application number : 01-105852

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 27.04.1989

(72)Inventor : KATAYAMA KOJI  
KASAI KIYOSHI  
ASANO MUTSUMI  
MISAKI HIDEHIKO

## (54) PRODUCTION OF GARNET CRYSTAL

### (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a uniform garnet crystal free from cracks and grains by dividing elements forming a garnet crystal or the oxides of the elements into two groups, regularly laminating the groups and carrying out heat treatment.

CONSTITUTION: Layers of one or more kinds of elements selected among In, Pb, Bi and a rare earth element or the oxides of the elements and layers of one or more kinds of elements selected among Al, Si, Ga, Ce and a transition metal or the oxides of the elements are alternately laminated on a substrate while optionally changing the compsns. and heat treatment is carried out during and/or after laminating. Since a uniform garnet crystal free from cracks and grains is obtd., a garnet crystal usable even as a magneto-optical material the material of an optical functional element or the like can simply be obtd. at a low cost.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-289496

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)11月29日

C 30 B 29/28  
1/02

7158-4G  
8618-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ガーネット結晶の製造方法

⑯ 特 願 平1-105852

⑰ 出 願 平1(1989)4月27日

⑱ 発 明 者	片 山	晃 治	神奈川県海老名市河原口2398番地
⑱ 発 明 者	笠 井	清	神奈川県厚木市岡田1775
⑱ 発 明 者	浅 野	睦 己	神奈川県綾瀬市寺尾台1-2-37-303
⑱ 発 明 者	三 崎	日出彦	神奈川県海老名市河原口2398番地
⑱ 出 願 人	東 ソ ー 株 式 会 社		山口県新南陽市大字富田4560番地

#### 明 細 書

#### 1. 発 明 の 名 称

ガーネット結晶の製造方法

#### 2. 特 許 請 求 の 範 囲

- (1) 基板上にIn, Pb, Bi及び希土類元素から選ばれた一種以上の元素又はその酸化物からなる層と、Al, Si, Ga, Ge及び遷移金属元素から選ばれた一種以上の元素又はその酸化物からなる層とを交互にあるいは組成変調を行ないながら積層し、積層中及び／又は積層後に加熱処理を行なうことを特徴とするガーネット結晶の製造方法。

#### 3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

(産業上の利用分野)

本発明はガーネット結晶の製造方法に関し、更に詳しくは均一な結晶を有するガーネット結晶の製造方法に関するものである。

#### (従来の技術)

従来ガーネット結晶の製造は、単結晶ガーネット基板上に結晶をエピタキシャル成長させることにより行なわれており、このエピタキシャル成長は結晶の構成元素を供給しながら液相、気相反応させることにより行われている。しかしながら、この方法によって得られる結晶の均一性は高価な単結晶ガーネット基板を用いることにより保たれている。

ところでガーネット結晶は光磁気材料、光機能素子材料などとして用途が広がりを見せているため、近年、ガラス基板など安価な基板上にガーネット結晶を製造することが望まれている。そのための製造方法としては、基板上に結晶の構成元素の混合層を熱分解法、スパッタリング法、蒸着法などにより形成した後、結晶成長温度で処理する方法が知られている。しかしながら、この方法で得られたガーネット結晶の結晶中にはクラック、粒塊などが生じ、結晶が不均一となり、このような結晶を光磁気材料として用いた場合、媒体ノイ

ズが生じ、光機能素子材料として用いた場合、光が散乱し機能を果たさない。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は上記従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、結晶中にクラック、粒塊などのない均一なガーネット結晶を得る方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、ガーネット結晶を構成する元素又はその酸化物を二系列に分け、これを規則的に積層し、熱処理することにより均一な結晶を有するガーネット結晶が得られることを見いだし本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、基板上にIn, Pb, Bi及び希土類元素から選ばれた一種以上の元素(以下、R族元素という)又はその酸化物からなる層と、Al, Si, Ga, Ge及び遷移金属元素から選ばれた一種以上の元

素は任意に選択することが可能であり、両層の厚みの比は、例えばあらかじめ得られる層の密度を測定しておき、この密度から目標とするガーネット結晶の組成にあわせて適宜算出することができる。

積層中や積層後に加熱処理を行なうことにより、上記の規則的な積層物が熱振動及び熱拡散効果によりガーネット結晶となる。

(実施例)

以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明するが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

#### 実施例1

$Dy_3Fe_5O_{12}$ の組成を有するガーネット結晶を得ることを目標とした。

基板として石英ガラス基板を用い、真空蒸着法により基板上に酸化鉄からなる層と酸化ジスプロシウムからなる層を、第1図に示すように交互に

素(以下、TM族元素という)又はその酸化物からなる層とを交互にあるいは組成変調を行ないながら積層し、積層中及び/又は積層後に加熱処理を行なうことを特徴とするガーネット結晶の製造方法である。

本発明におけるR族元素又はその酸化物からなる層とTM族元素又はその酸化物からなる層との積層は、例えば基板上に、第1図に示すように交互にあるいは第2図に示すように連続的に一定の周期性をもたせるように組成変調せしめながら規則的に行なわれる。このようにガーネット結晶を構成する元素あるいはその酸化物を二系列に分け、規則的に積層せしめることにより結晶中にクラック、粒塊などが生じることが抑制される。本発明において用いられる基板としては、ガラス基板、単結晶基板などが挙げられ、積層の方法としては例えばスパッタリング法、蒸着法、液相エピタキシャル法、CVD法、熱分解法など種々の方法が採用される。更に、R族元素又はその酸化物からなる層とTM族元素又はその酸化物からなる層の

積層し、積層中に700℃の加熱処理を行なった。また、積層は各々の層が20層となるようにし、各層100Åの厚みとした。なお、真空蒸着はE/Bガンタイプの真空蒸着装置(アルバック社製EGK-3M型)を用い、蒸発源として酸化鉄( $Fe_2O_3$ )粉末及び酸化ジスプロシウム( $Dy_2O_3$ )粉末、ハースライナーに白金るつばを用い、予備排気 $2 \times 10^{-4}$ Paの条件で行ない、膜厚モニターにて一層毎の厚みを制御して積層を行なった。

以上のように得られた積層物はロータフレックスX線ディフラクトメータ(理学電機社製)により同定した結果、 $Dy_3Fe_5O_{12}$ のガーネット結晶であることが確認された。

更に得られた結晶をSEM観察したところ、結晶中に結晶粒及び粒塊は観察されなかった。

#### 実施例2

基板の加熱を積層後に行った以外は実施例1と同様の方法で積層物を得、この積層物を実施例1

## 特開平2-289496 (3)

と同様に同定した結果、 $Dy_3Fe_5O_{12}$ のガーネット結晶であることが確認された。

更に得られた結晶をSEM観察したところ、結晶中に結晶粒及び粒塊は観察されなかった。

## 比較例1, 2

実施例1で用いた蒸着源と同様の組成の酸化物粉末を同時蒸着した以外は実施例1と同様の方法で積層物を得た。なお積層中に基板の加熱を行って得たものを比較例1、積層後に基板の加熱を行ったものを比較例2とした。これらの積層物成を実施例1と同様に同定した結果、結晶成長が行われていないアモルファス膜であることが確認された。

## 実施例3, 4

$(Bi_{1.5}Dy_{1.5})(Fe_{4.4}Al_{0.6})O_{12}$ の組成を有するガーネット結晶を得ることを目標とした。

蒸着源としてBiとDyの原子比50%で調整

した酸化物粉末、Fe:88原子%、Al:12原子%で調整した酸化物粉末を各々白金るつぽに入れ、溶解し、固めたものを用い、蒸着装置として実施例1で用いたものと同様の装置を用い、BiとDyの酸化物からなる層(厚さ100Å)とFeとAlからなる層(厚さ100Å)を交互に各々5層ずつ積層し、積層中に550℃に加熱処理した。

また、基板としてはガラス基板(実施例3)及びガドリニウム・ガリウム・ガーネット基板(実施例4)を用いた。

得られた積層物を実施例1と同様に同定した結果、実施例3、4とも目標どおりの組成のガーネット結晶であることが確認され、更に実施例3の結晶は多結晶ガーネット、実施例4の結晶はエピタキシャル成長したガーネット結晶であることが確認された。

また、得られた結晶をSEM観察したところ、結晶中にクラック及び粒塊は観察されなかった。

## 実施例5

$Dy_3Fe_5O_{12}$ の組成を有するガーネット結晶を得ることを目標とした。

積層は実施例1で用いた蒸着源あるいは蒸着装置と同様のものを用い、第3図に示すような組成変調をしながら行なった。また、加熱処理は積層中に温度700℃で行った。

得られた積層物を実施例1と同様の方法で同定した結果、目標どおりの組成のガーネット結晶であることが確認され、結晶中にクラック及び粒塊は観察されなかった。

## (発明の効果)

以上述べたとおり、本発明の方法によれば、クラック、粒塊などのない均一なガーネット結晶が得られる。このことから、本発明によれば光磁気材料、光機能素子材料などにも用いることができるガーネット結晶を簡便に安価に得ることができる。

## 4. 図面の簡単な説明

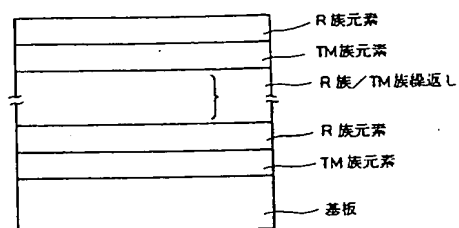
第1図及び第2図は本発明の方法において行われるR族元素またはその酸化物からなる層とTM族元素またはその酸化物からなる層との積層の実施態様を示す図である。

第3図は本発明の実施例5で行ったR族元素またはその酸化物からなる層とTM族元素またはその酸化物からなる層との積層の組成変調を示す図である。

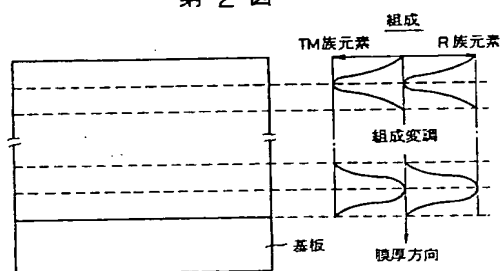
特許出願人 東ソー株式会社

特開平 2-289496 (4)

第 1 図



第 2 図



第 3 図

